

⑤

Int. Cl.:

C 07 c
A 01 n, 5/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑥

Deutsche Kl.:

12 o, 22
12 o, 21
12 o, 7/03
45 I, 5/00

⑩

Offenlegungsschrift 1809 950

⑪

Aktenzeichen: P 18 09 950.8

⑫

Anmeldetag: 20. November 1968

⑬

Offenlegungstag: 11. Juni 1970

Ausstellungsriorität: —

⑭

Unionspriorität

⑮

Datum: —

⑯

Land: —

⑰

Aktenzeichen: —

⑲

Bezeichnung: Substituierte Hydrazinderivate und diese enthaltende Mittel
zur Regulierung des Pflanzenwachstums

⑳

Zusatz zu: —

㉑

Ausscheidung aus: —

㉒

Anmelder: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter: —

㉓

Als Erfinder benannt: König, Dr. Karl-Heinz, 6710 Frankenthal;
Kummer, Dr. Horst, 6700 Ludwigshafen;
Jung, Dr. Johann, 6703 Limburgerhof

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DP 1809 950

Unser Zeichen: O.Z. 25 876 Schs/Km

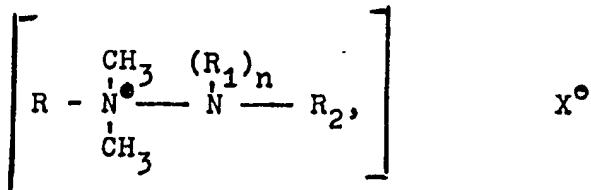
6700 Ludwigshafen, 18.11.1968

**Substituierte Hydrazinderivate und diese enthaltende Mittel zur
Regulierung des Pflanzenwachstums**

Die vorliegende Erfindung betrifft neue wertvolle substituierte Hydrazinderivate und diese enthaltende Mittel zur Regulierung des Pflanzenwachstums. Sie betrifft insbesondere solche Mittel, die das Längenwachstum von Pflanzen reduzieren.

Es ist bekannt, den Pflanzenhabitus z.B. durch N,N-Dimethyl-(2-chloräthyl)-hydraziniumchlorid zu beeinflussen. Diese Verbindung befriedigt in der Praxis jedoch aus den verschiedensten Gründen nicht in jeder Weise.

Es wurde gefunden, daß Hydrazinderivate der Formel



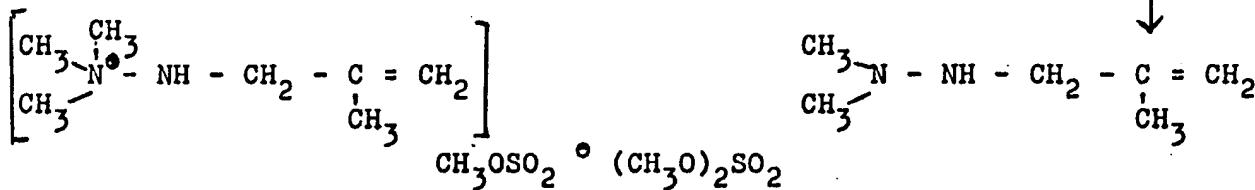
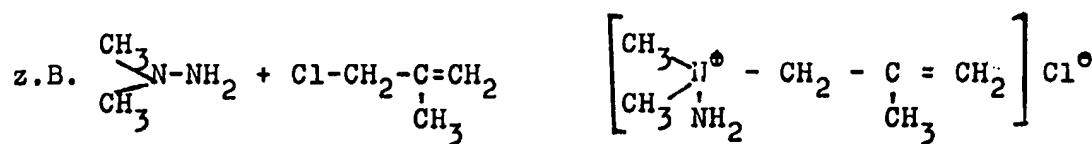
in der R einen niederen aliphatischen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten aliphatischen Rest mit maximal 5 Kohlenstoffatomen (β -Halogenäthyl-, Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, sek. Butyl-, Allyl-, 2-Chlorallyl-, 2-Methallyl-, Butin-(1)-yl-(3)-, Cyclopropylmethylrest), R_1 ein Wasserstoffatom, R_2 den Rest $-\text{C}-\text{R}_3$, R_3 Wasserstoff oder einen aliphatischen (Methyl, Äthyl, O)

Propyl-, Chlormethyl-, Cyanmethyl-, γ -Chlorbutyl-, ϵ -chlorcapryl, Methoxymethyl-, Äthoxymethyl-, 1,1-Dimethylacetoxymethyl, 1,1-Dimethyläthyl, Isobutyl-, Vinyl-, α -Propenyl-, Stearyl- oder Laurylrest), einen cycloaliphatischen (Cyclohexylrest) oder aromatischen Rest (Phenyl-, 4-Chlorphenyl-, 2,4-Dichlorphenyl-, 2- bzw. 4-Tolyl-, 4-Methoxyphenylrest) oder den Pyridylrest oder R_1 und R_2 zusammen den Rest = $\text{C}(\text{R}_3)(\text{R}_4)$ Wasserstoff oder die gleichen Reste wie R_3 , wobei R_3 und R_4 auch verschieden sein können, X ein nicht phytotoxisches Anion, z.B. Bromid, Chlorid oder Methosulfat und n

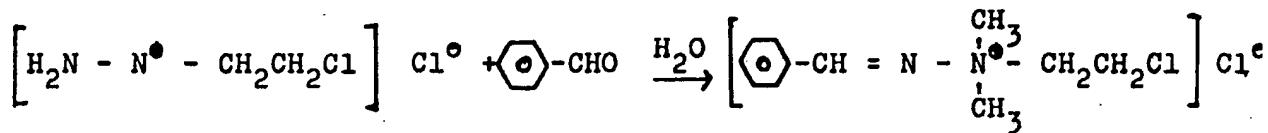
0 oder 1 bedeuten, eine starke Reduzierung des Pflanzenwachstums bewirken.

Die erfindungsgemäßen Produkte können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden. Einige werden nachfolgend kurz beschrieben:

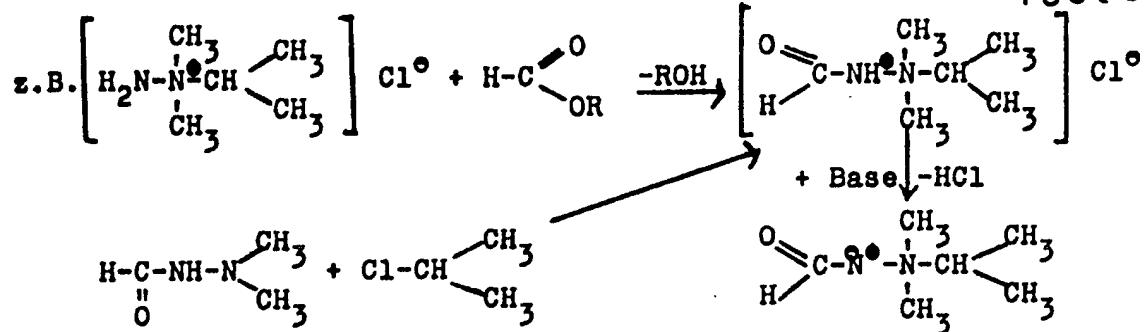
- 1) Durch Alkylieren eines asym. Hydrazins und nachfolgende alkali-sche Aufarbeitung erhält man ein trisubstituiertes Hydrazin, das man durch nochmalige Alkylierung in ein N,N,N'-tetrasubstituiertes Hydraziniumsalz überführt:



- 2) Umsetzung von N,N,N-trisubstituierten Hydraziniumsalzen mit Aldehyden oder Ketonen:



- 3) Ein weiteres Syntheseverfahren besteht in der Umsetzung von N,N,N-trisubstituierten Hydraziniumsalzen mit Estern oder der Quarternierung von Hydrazonen:



Wird die Umsetzung in Gegenwart einer Base ausgeführt, so erhält man aus dem Hydraziniumsalz ein inneres Stickstoffylid. Beide Verbindungsklassen lassen sich durch Abspaltung von Säure oder Anlagerung von Säure leicht ineinander überführen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen wird durch die folgenden Beispiele erläutert:

Beispiel 1

Herstellung von N,N,N-Trimethyl-N'-allylhydraziniumbromid:
Zu einer Lösung von 60 Gewichtsteilen N,N-Dimethylhydrazin in 70 Gewichtsteilen Wasser werden bei 30 bis 35°C 121 Gewichtsteile Allylbromid zugetropft. Anschließend wird eine Lösung von 58 Gewichtsteilen Kaliumhydroxid in 100 Gewichtsteilen Wasser bei 25°C eingetragen. Nach 2 bis 3 Stunden wird die wäßrige Lösung im Vakuum roh destilliert und das Destillat - nach dem Trocknen über Ätznatron - erneut destilliert. Man erhält 85 Gewichtsteile N,N-Dimethyl-N-allylhydrazin, die mit Methylbromid in Acetonitril methyliert werden. Fp. des Endproduktes: 168°C (aus Alkohol).

In analoger Weise erhält man
mit α-Methallylbromid: N,N,N-Trimethyl-N-(α-methallyl)-hydraziniumbromid, Fp.: 137°C,
mit α-Chlorallylbromid: N,N,N-Trimethyl-N-(α-chlorallyl)-hydraziniumbromid, Fp.: 112°C.

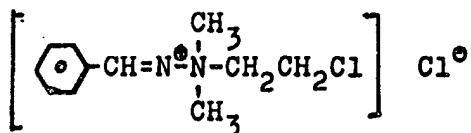
Beispiel 2

40 Gewichtsteile N,N-Dimethyl-N-(2-chloräthyl)-hydraziniumchlorid

1809950

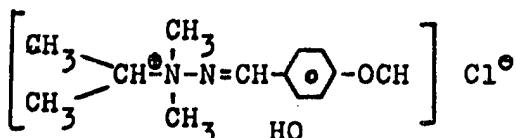
werden in Acetonitril gelöst, 5 Gewichtsteile Eisessig und dann 27 Gewichtsteile Benzaldehyd zugetropft. Man erhitzt 6 Stunden am Rückfluß, engt im Vakuum ein und kristallisiert das Endprodukt aus Azeton/Alkohol um; Fp.: 159°C (zers.).

Das Hydraziniumsalz hat folgende Formel



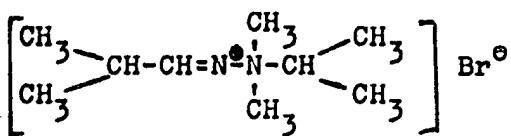
Beispiel 3

In analoger Weise erhält man aus N,N-Dimethyl-N-isopropylhydraziniumchlorid und Vanillin das

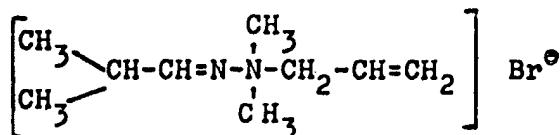


Fp. 156 bis 158°C

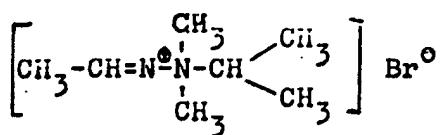
Aus den N,N-Dimethylhydrazenen der entsprechenden Carbonylverbindungen lassen sich durch Quaternisieren mit den entsprechenden Halogeniden z.B. folgende Verbindungen synthetisieren



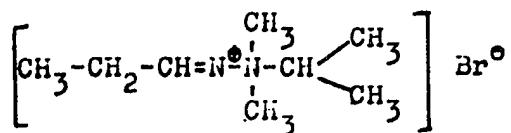
Fp. 146 bis 148°C



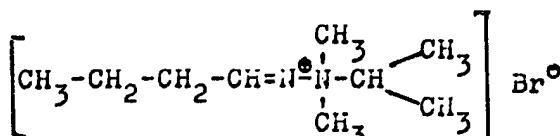
Fp. 64 bis 65°C



Fp. 116 bis 117°C

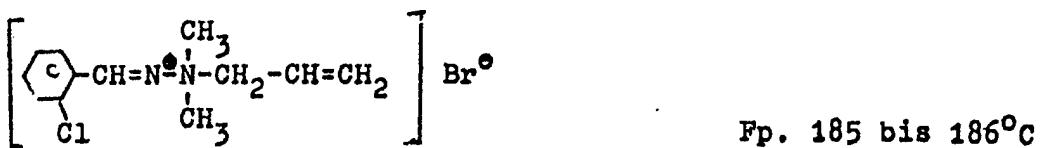
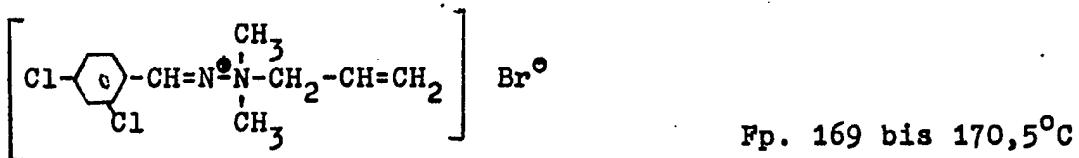
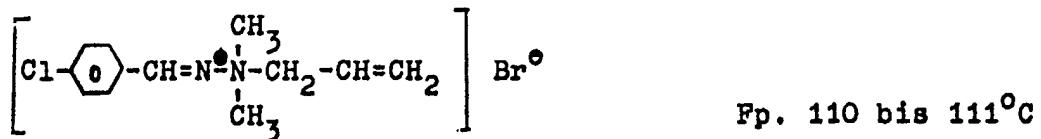
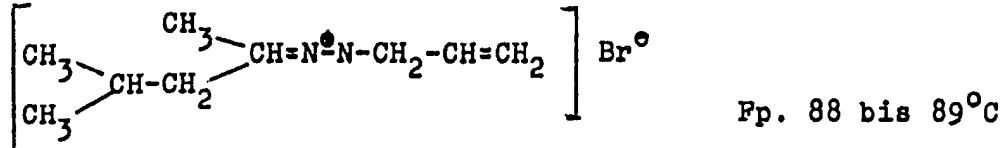
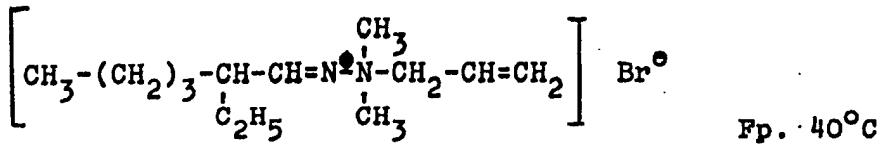


Fp. 118 bis 120°C



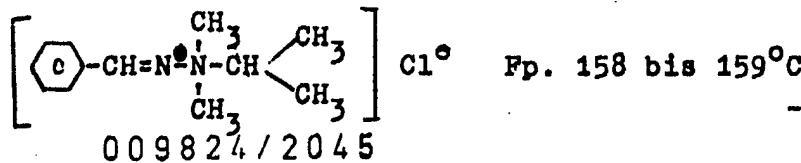
Fp. 106 bis 108°C

1809950



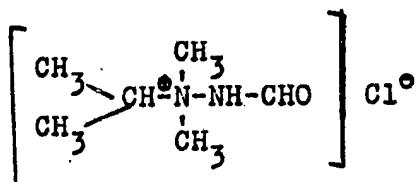
Beispiel 4

Entsprechend Beispiel 2 erhält man aus Benzaldehyd und N,N-Dimethyl-N-isopropyl-hydrizinumchlorid, das



Beispiel 5

126 Gewichtsteile N,N-Dimethyl-N-isopropylhydraziniumchlorid werden in Acetonitril gelöst, 54 Gewichtsteile Ameisensäuremethylester eingetragen und bei 40 bis 50°C 162 Gewichtsteile 30%ige methanolische Natriummethylatlösung eingetropft. Man röhrt 3 Stunden bei 60°C nach, saugt ab, säuert das Filtrat mit 34 Gewichtsteilen konz. HCl an und engt ein. Nach dem Umkrist. aus Azeton/Alkohol hat die Verbindung den Schmelzpunkt 142 bis 143°C.

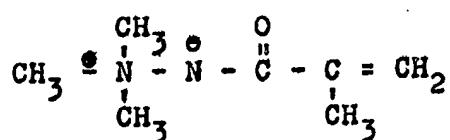


Beispiel 6

Man löst 47 Gewichtsteile N,N,N-Trimethylhydrazoniumbromid in 225 Gewichtsteilen tert.-Butanol und tropft 30 Gewichtsteile Methacrylsäuremethylester sowie 16 Gewichtsteile Natriummethylat zu. Nach 6 Stunden Erwärmen auf 50°C wird abfiltriert, eingeengt und aus Benzol umkristallisiert.

Formel des Endproduktes

Fp.: 149 bis 150°C



Die erfindungsgemäßen Produkte beeinflussen das Längenwachstum von Pflanzen im Sinne einer Retardation der Wuchshöhe.

Die erfindungsgemäßen Mittel können über den Boden oder über die Blätter der Pflanzen zur Wirkung kommen.

Die erfindungsgemäßen Mittel zur Regulierung des Pflanzenwachstums können als Lösungen, Emulsionen, Suspensionen oder Stäubemittel angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollen in jedem Fall eine feine Verteilung der wirksamen Substanz gewährleisten.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen kommt die Lösung in Wasser in Betracht. Es können aber auch Kohlenwasserstoffe, wie Tetrahydronaphthalin und alkylierte Naphthaline, als Spritzflüssigkeiten verwendet werden.

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulvern) durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen können die Substanzen als solche oder in einem Lösungsmittel gelöst, mittels Netz- oder Dispergiermitteln in Wasser oder organischen Lösungsmitteln homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz, Emulgier- oder Dispergiermittel und eventuell Lösungsmittel bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Die Behandlungsmethode und deren Resultate sind nachfolgend für einige der erfindungsgemäßen Produkte aufgeführt.

Beispiel 7

Auf einem lehmigen Sandboden wurden in Neubauer-Schalen je 100 Körner der Weizensorte "Opal" eingesät und unmittelbar nach der Einsaat mit drei der erfindungsgemäßen Verbindungen in wasseriger Lösung in Aufwandmengen von umgerechnet 3 und 12 kg Wirkstoff je ha behandelt. Neben unbehandelten Kontroll-Schalen wurde als Vergleichssubstanz die bekannte wachstumsregulierende Substanz N-Dimethyl-N-(α -chloräthyl)-hydraziniumchlorid (CMH) verwendet.

Bereits einige Tage nach dem Auflaufen der Keimpflanzen konnte gegenüber der Kontrolle eine deutliche Reduzierung des Längenwachstums beobachtet werden, die bei den erfindungsgemäßen Substanzen stärker ausgeprägt war als bei der Standardsubstanz CMH. Die nach dreiwöchiger Versuchsdauer ermittelten Unterschiede in der Wuchshöhe sind in der folgenden Tabelle zu entnehmen.

	Wirkstoff- aufwand- menge kg/ha	Wuchshöhe des Weizens in cm	relativ
Kontrolle (unbehandelt)	-	27,3	100
N-Dimethyl-N-(β-chloräthyl)- hydraziniumchlorid (CMH)	3	24,0	88
" " (CMH) 12	12	22,0	81
N-Trimethyl-N'-allylhydra- ziniumbromid	3	23,5	86
" " 12	12	20,5	75
N-Trimethyl-N'- α -chlorallyl- hydraziniumchlorid	3	21,5	79
" " 12	12	19,0	70
N-Trimethyl-N'- α -methyl- allylhydraziniumbromid	3	20,5	75
" "	12	19,0	70

Beispiel 8

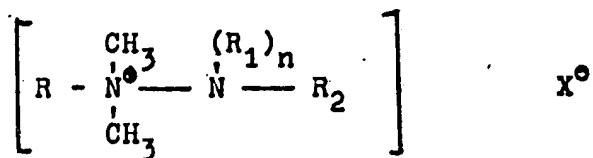
In der gleichen Weise wie im Beispiel 7 wurden Körner der Roggensorte "Petkuser" ausgesät. In diesem Falle wurde die Behandlung mit den gleichen Substanzen, aber bei einer Höhe der Pflanzen von 8 bis 9 cm vorgenommen. Der Roggen reagierte schwächer auf die Behandlung als Weizen. Gegenüber der bekannten Substanz CMH zeigten die erfundungsgemäßen Substanzen eine stärkere Wirkung, wie aus den folgenden Zahlen zu entnehmen ist.

	Wirkstoff- aufwand- menge kg/ha	Wuchshöhe des Roggens in cm	relativ
Kontrolle (unbehandelt)	-	31,3	100
N-Dimethyl-N-(β-chloräthyl)- hydraziniumchlorid (CMH)	3	30,5	97
" " (CMH) 12	12	30,0	96
N-Trimethyl-N'-allylhydra- ziniumbromid	3	30,0	96
" " 12	12	29,5	94
N-Trimethyl-N'- α -chlorallyl- hydraziniumbromid	3	29,0	93
" "	12	29,5	94

Wirkstoff- aufwand- menge kg/ha		Wuchshöhe des Roggens in cm	relativ
N-Trimethyl-N'- α -methylallyl-	3	29,5	94
hydraziniumbromid	"	29,0	93

Patentansprüche

1. Substituierte Hydrazinderivate der Formel



in der R einen niederen aliphatischen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten aliphatischen Rest mit maximal 5 Kohlenstoffatomen
R₁ ein Wasserstoffatom, R₂ den Rest $\text{C}=\text{R}_3$, R₃ Wasserstoff oder
 $\begin{array}{c} || \\ \text{O} \end{array}$

einen aliphatischen, einen cycloaliphatischen oder aromatischen Rest oder den Pyridylrest oder R₁ und R₂ zusammen den Rest
 $= \text{C}(\text{R}_3)\text{R}_4$, R₄ Wasserstoff oder die gleichen Reste wie R₃, wobei R₃ und R₄ auch verschieden sein können, X ein nicht-phytotoxisches Anion und n 0 oder 1 bedeuten.

2. Mittel zur Regulierung des Pflanzenwachstums, bestehend aus oder enthaltend ein substituiertes Hydrazinderivat, wie in Anspruch 1 gekennzeichnet.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

Sch

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.